

碳纤维 / 聚苯硫醚复合材料 复合工艺及力学性能的研究

张 随 山

(郑州工研产品进出口公司, 郑州, 450053)

包 筱 梅

(北京航空航天大学 104 教研室, 北京, 100083)

许 砚 琦

(北京机电工程总体设计部材料研究室, 北京, 100854)

张 保 平

(北京材料工艺研究所, 北京, 100076)

STUDY ON THE PROCESSING AND MECHANICAL PROPERTIES OF CONTINUOUS CARBON FIBER REINFORCED POLY (PHENYLENE SULFIDE) (PPS) COMPOSITE

Zhang Sui-shan

(Zheng Zhou Industrial & Mineral Products Import and Export Corporation, Zhengzhou, 450053)

Bao Xiao-mei

(Faculty 104, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083)

Xu Yan-qi

(Material Research Group, Beijing Institute of Electromechanic System Engineering, Beijing, 100854)

Zhang Bao-pin

(Beijing Research Institute of Material and Technology, Beijing, 100076)

摘 要 对连续碳纤维增强聚苯硫醚复合材料进行了复合工艺及力学性能的研究。研制出了制备碳纤维 / 聚苯硫醚复合材料预浸带的悬浮-熔融法, 并优化了模压工艺条件; 测定了力学性能, 观察了断口形貌。结果表明: 聚苯硫醚树脂与碳纤维之间有很好的粘接性, 纤维得到了充分的浸润。

关键词 悬浮-熔融法, 碳纤维 / 聚苯硫醚复合材料, 力学性能

Abstract The processing and mechanical properties of CF / PPS composite are studied in this paper. The prepreg of CF / PPS is made with a kind of Suspension-melting method. The composite laminates of good quality are obtained by means of optimizing the moulding parameters. Mechanical properties such as tensile, flexural and short beam shear are conducted in different conditions. SEM indicates that there is an intimate wetting of PPS to carbon fiber in CF / PPS composite, and the adhesion between PPS resin and carbon fiber is very good. The results are discussed in detail.

Key words Suspension-melting method, CF / PPS composite, mechanical properties

聚苯硫醚是一种高性能半结晶热塑性树脂, 具有卓越的力学性能、耐化学侵蚀性和阻燃性等^[1-3]。但是目前对于连续纤维增强聚苯硫醚复合材料的复合方法及工艺的报道较少。本文用国产聚苯硫醚树脂作为基体, 对碳纤维增强聚苯硫醚预浸带的制备进行了系统的研究, 研制出生产碳纤维/聚苯硫醚(CF/PPS)复合材料预浸带的悬浮-熔融法, 并对由此法制得的复合材料力学性能进行了测定。

1 实验

1.1 原材料

增强材料采用日本东丽公司产的碳纤维 T300B-3000-40B, 拉伸强度 2950MPa, 拉伸模量 193GPa。

基体材料分别采用广州和四川产的 PPS。广州化学试剂二厂产的 PPS 分子量为 $3 \sim 5 \times 10^3$, 特性粘度 $[\eta]=0.343 \sim 0.502$, 低切变速率下的粘度为 $350 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。四川大学提供的中分子量 PPS 的 $\bar{M}_w = 34800$, $T_g = 88^\circ\text{C}$, $T_m = 282.7^\circ\text{C}$, $\eta_{303^\circ\text{C}} = 1700 \text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

1.2 测试条件

力学性能均按相应的国家标准进行测定。CF/PPS 复合材料的纤维分布情况和断口形貌分别采用国产卧式显微镜和日制扫描电镜观察。

1.3 CF/PPS 复合材料预浸带制备及板材的压制

由于 PPS 是一种高熔点结晶性树脂, 在室温至 200°C 没有良溶剂; 在 200°C 以上才溶于 α -氯代萘中。试验用溶剂配成胶液状在高温下对纤维浸润, 结果发现较难控制, 而且 α -氯代萘的毒性很大。所以对于 PPS 不宜选用这种方法。将树脂加热到熔点以上, 使纤维通过 PPS 熔体实施浸润, 则必须进行大的设备改造, 而且 PPS 在高温下长时间受热易发生固化反应。为此, 本文研制出悬浮-熔融法制备 CF/PPS 预浸带。先将树脂进行细化处理, 并根据树脂选择合适的悬浮剂, 配成悬浮液, 搅拌, 让纤维通过悬浮液, 使得树脂粒子均匀地分布在纤维上, 且使纤维之间粘接成布, 然后裁下, 放在加热装置上, 并在两者之间垫一层隔离用的聚四氟乙烯布; 上面用铁板将纤维布压紧, 在两者之间放在一层铁网以利于悬浮剂挥发, 然后升温, 先烘去悬浮剂, 再继续加热到 320°C , 保持 15min, 使树脂熔融浸渍纤维得到预浸带。将预浸带裁成一定大小, 放入平板框式模具中进行模压。经正交设计优化压制工艺条件为: 320°C , 2.8MPa 保温保压时间 20min。冷却方式: 采用自然冷却($1.1^\circ\text{C}/\text{min}$)和快速冷却($13.9^\circ\text{C}/\text{min}$)。这种方法具有工艺简单, 无需进行大的设备改造。悬浮剂无毒, 树脂受热时间短等优点。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

表 1 CF/PPS 复合材料力学性能

性能 复合 材料	纤维体积 含量 $V_f/\%$	拉伸强度 σ_{ts}/MPa	拉伸模量 E_{ts}/GPa	弯曲强度 σ_{bs}/MPa	弯曲模量 E_{bs}/GPa	层剪强度 σ_s/MPa	单位面积 上冲击功 $a_k/\text{J}/\text{m}^2$
CF/PPS(广州)	59	1434	124.8	1472	164	87.1*	—
CF/PPS(四川)	53	—	—	1451	125	73.2	718

* 为快速冷却

表 1 为 CF/PPS 复合材料的力学性能数据, 用悬浮-熔融法制备的碳纤维增强两种

国产聚苯硫醚复合材料均具有很好的力学性能，且比较稳定，均达到国外报道的水平。表明此法制备 CF / PPS 复合材料预浸带是可行的。

图 1 中两曲线分别为 CF / PPS(广州)复合材料在不同测试温度下的弯曲，剪切强度保持率。在低于聚苯硫醚玻璃化温度的区域，随着测试温度的升高，CF / PPS 复合材料的性能缓缓下降；而到了聚苯硫醚的 T_g 转变区，其性能下降的最快；随后，在高于聚苯硫醚 T_g 转变的温度范围，性能下降又较在转变区时缓慢。

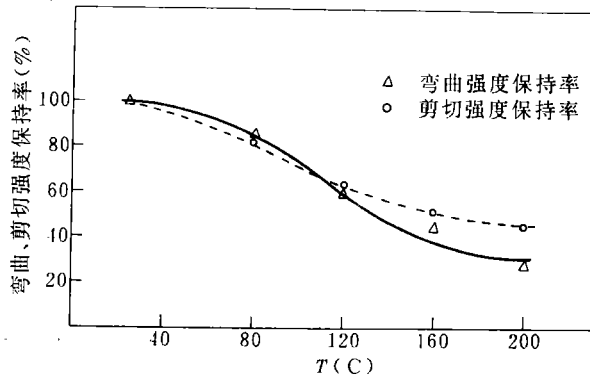


图 1 CF / PPS 复合材料弯曲剪切强度保持率与测试温度关系图比出现一个高于 T_g 时的性能缓慢下降阶段。这是由于 PPS 为半结晶性高聚物，在高于 T_g 的温度下，虽然无定形区的分子链段开始运动，但其结晶部分仍处于热力学相对稳定的状态，仍能保持一定的力学性能，以起到粘结纤维、传递载荷和均匀载荷的作用。表现出结晶热塑性树脂基复合材料的特点。

表 2 CF / PPS(广州)经试剂浸泡后的剪切，弯曲强度

处理条件	剪切强度 / MPa	降低率 / %	弯曲强度 / MPa	降低率 / %
未处理试样	87.1*		1472.2	
100℃ 水煮 24h	87.1	0	1377.9	6.4
丙酮泡 24h	85.5	2.0	1457.4	1.0
煤油泡 24h	86.1	1.1	—	—
盐酸(38%)泡 24h	86.1	1.1	—	—

* 快速冷却

表 2 为 CF / PPS(广州)复合材料的耐溶剂性数据。其对 CF / PPS 复合材料性能的影响较小。由于 PPS 本身具有优异的耐溶剂性，并且，碳纤维与聚苯硫醚之间有很好的界面粘接。

2.2 CF / PPS 复合材料中的纤维分布及断口形貌

图 2 为 CF / PPS 复合材料截面上的碳纤维分布情况。可以看出 T-300 碳纤维的截面是不规则形状的。PPS 树脂把碳纤维分开，纤维得到了很好的浸润，纤维处于随机分布的状态^[4]。

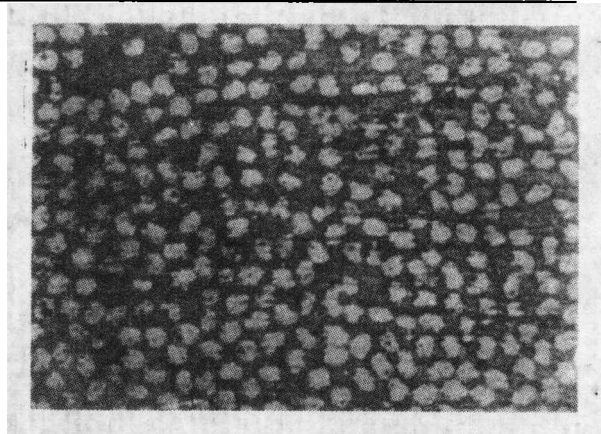


图 2 CF / PPS 复合材料中纤维分布情况

图 3 为 CF / PPS 复合材料的弯曲和剪切断口形貌，碳纤维被聚苯硫醚树脂紧紧地包裹住，碳纤维表面非常粗糙，粘附有许多树脂，表明聚苯硫醚与碳纤维之间的粘结性能很好，破坏是发生在聚苯硫醚树脂本身，而不是在碳纤维与聚苯硫醚之间的界面层。

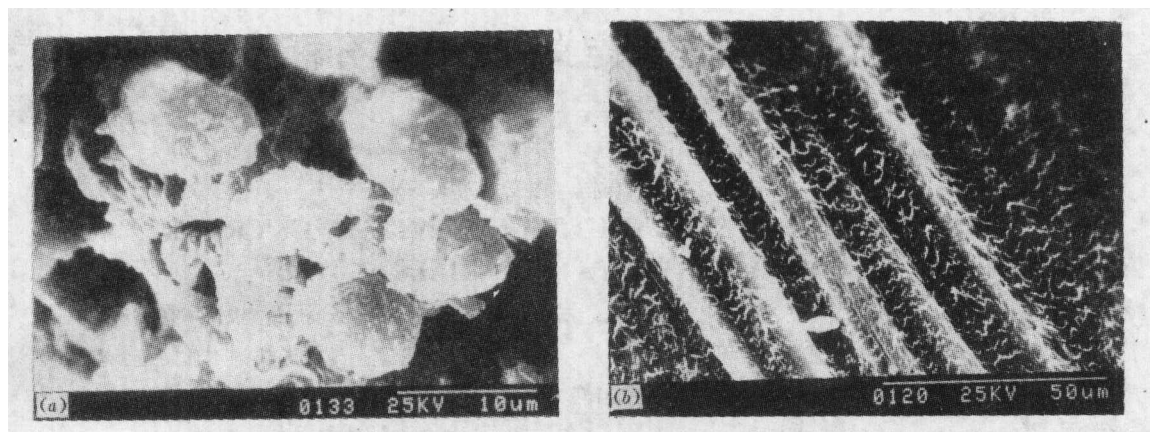


图 3 CF / PPS 复合材料的断口形貌

(a)弯曲断口, (b)剪切断口

在 T-300 碳纤维表面的处理剂涂层, 虽然在 CF / PPS 复合材料压制时, 因受热分解被除去一部分, 但可能还会有一些残留在碳纤维与聚苯硫醚之间的界面上, 将影响聚苯硫醚与碳纤维之间的粘结。但从电镜照片上看出: 碳纤维与聚苯硫醚之间粘结得很好, 破坏并不发生在界面。原因是在本工艺条件下, CF 得到了充分的浸润。树脂能够和碳纤维表面的沟槽形成“嵌接”; 并且由于碳纤维的存在, 对 PPS 来说, 起了成核剂的作用, 在 CF / PPS 模压冷却时, 使得聚苯硫醚能够以碳纤维为核生长结晶, 从而加强了 CF 与 PPS 之间的作用, 形成很牢固的界面层, 具有很高的界面强度。而破坏则发生在最薄弱的地方, 造成非界面脱粘。

3 结论

用悬浮-熔融法制备连续纤维增强聚苯硫醚复合材料预浸料是可行的。纤维得到了充分的浸润, 聚苯硫醚与碳纤维之间的粘结性能优良。CF / PPS 复合材料模压工艺参数优化结果为温度 320℃, 压力 2.8MPa, 时间 15min。材料具有很好的力学性能及优良的耐溶剂性。

参 考 文 献

- 1 Tabor B J, Magre E P, Been J. Crystal structure of Poly-P-Phenylene Sulfide. *European Polymer Journal*, 1971, (7): 1127~1133.
- 2 Lhymn C, Schultz J M. Fracture of Glass-Fiber reinforced Poly (phenylene Sulfide). *Journal of Materials letters*, 1985, (4): 1244~1248
- 3 Ma, C C, Matin O' Connor J E, Lou A Y. Polyphenylene Sulfide High performance Composite. *SAMPE Quarterly*, 1984, July 12~17
- 4 Cogswell FN. Microstructure and Properties of Thermoplastic Aromatic Polymer Composites. *SAMPLE Quarterly*. 1983, July 33~37.